

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年8月2日 (02.08.2001)

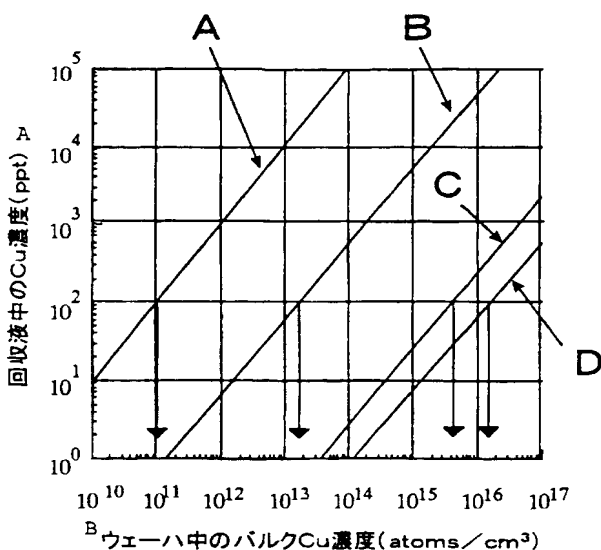
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/55716 A1

- (51) 国際特許分類: G01N 33/00 (MIZUNO, Michihiro) [JP/JP]; 〒961-8061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半導体株式会社 白河工場内 Fukushima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00301
- (22) 国際出願日: 2001年1月18日 (18.01.2001) (74) 代理人: 好宮幹夫(YOSHIMIYA, Mikio); 〒111-0041 東京都台東区元浅草2丁目6番4号 上野三生ビル4F Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): KR, SG, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-16517 2000年1月26日 (26.01.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野亨彦
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR EVALUATING CONCENTRATION OF METALLIC IMPURITIES IN SILICON WAFER

(54) 発明の名称: シリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法



A...Cu CONCENTRATION IN COLLECTED LIQUID (ppt)  
B...BULK Cu CONCENTRATION IN WAFER (atoms/cm<sup>3</sup>)

(57) Abstract: A method for evaluating the concentration of metallic impurities in a silicon wafer, characterized in that concentrated sulfuric acid is dropped onto a silicon wafer, metallic impurities forming a solid solution in the silicon wafer are extracted into the sulfuric acid, and the metallic impurities in the sulfuric acid is chemically analyzed. Conventionally, there has been a problem, in addition to how to improve the sensitivity of the analyzer, how to extract a metal contained in silicon to the surface and to collect it in order to evaluate the metal in a silicon bulk with good sensitivity. The present invention has solved the conventional problem.



---

(57) 要約:

シリコンウエーハ中の金属不純物を評価する方法において、シリコンウエーハ表面に濃硫酸を滴下し、シリコンウエーハ内部に固溶している金属不純物を該濃硫酸中に抽出し、該濃硫酸中の金属不純物を化学分析する事を特徴とするシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法である。シリコンバルク中の金属を感度良く評価するには、分析装置自体の感度を向上させる他に、いかにシリコン内部に含まれている金属を表面に抽出し、それを回収するが問題であったが、本発明の方法により解決できる。

## 明 細 書

## シリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法

## 5 技術分野

この発明は、シリコンウエーハ内部に固溶している金属を定量分析するため方法に関する。

## 背景技術

- 10 近年の半導体デバイスの微細化、高集積化に伴い、シリコンウエーハ中の金属がデバイス特性を劣化させ、デバイス製造の歩留まりに大きな影響を与えることが知られている。特にシリコンウエーハの内部に固溶しているCu（以下、バルクCuということがある）が原因となり、デバイス特性に悪影響を及ぼす事は数多く知られている。そこで、これらの金属不純物を除去するためのゲッタリング
- 15 方法や洗浄方法などが数多く検討されている。

一方、研磨工程や洗浄工程等のウエーハ製造プロセスにおける金属汚染の管理のために、このような金属不純物、特にバルクCu濃度を精度良く且つ高感度に分析する方法が要望されている。

- 20 このようなシリコンウエーハ中の金属を分析する方法としては、一滴法、ステップエッチング法と呼ばれる評価方法などがある。これらはシリコンウエーハの全部あるいは一部をフッ酸と硝酸の混合液（以下、混酸ということがある。）等によって気相あるいは液相において溶解させ、その溶解液中の金属を分析装置で定量分析する溶解法である。

- 25 また、アニール併用法等と言われる方法もある。これはシリコンウエーハを熱処理する事によってウエーハ表面にウエーハ内部の金属を移動（又は捕獲）させ、その後、ウエーハ表面の酸化膜を気相分解させ、回収液によりウエーハ表面全体を転がし、回収液を分析装置で定量分析する手法である。

これらの方法によって得られた溶解液や回収液の分析は、フレイムレス原子吸光分析装置（以下、AASと略す）や誘導結合プラズマ質量分析装置（以下、I

C P - M S と略す) などの分析装置が一般的に用いられている。

また、シリコンウエーハ中の金属を直接評価するものではないが、洗浄工程等で使用した薬液中の金属を、直接分析する方法などが考えられる。

従来の溶解法では、分析装置の維持管理と環境からの汚染防止に多大な労力を  
5 必要とし、また人的な要因のバラツキが大きくなる可能性がある。例えばシリコンウエーハ中に  $Cu$  が  $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$  程度含まれている場合、溶解法で分析するには、最終的な溶解液を分析する分析装置の能力が  $0.1 \text{ ppt}$  程度の分析装置を用いないと検出できない。

また、溶解液を濃縮する事などで、分析装置の能力以上の分析も可能であるが、  
10 その場合、濃縮の時に用いられる白金ルツボや、外部の環境からの新たな汚染、つまり金属の混入が考えられ、測定精度は必ずしも良いものではなかった。

近年、フレイムレス原子吸光分析装置 (A A S) や誘導結合プラズマ質量分析装置 (I C P - M S) などの分析装置の感度は、 $\text{ppt}$  レベルの感度へと移行している。一般的に用いられるフレイムレス原子吸光分析装置や誘導結合プラズマ  
15 質量分析装置などの能力は、例えば  $Cu$  についてフレイムレス原子吸光分析装置は  $100 \text{ ppt}$ 、誘導結合プラズマ質量分析装置でも  $1 \text{ ppt}$  程度である。

しかし、シリコンバルク中の金属を評価するには、分析装置自体の感度を向上させる他に、いかにシリコン内部に含まれている金属を表面に抽出し、それを回収するかが問題である。

20 1 滴法やステップエッチング法などの溶解法で  $Cu$  を分析するには、現状の分析装置を用いた場合、シリコン内部からの回収率が悪く、現実的にはシリコンウエーハ中に  $1 \times 10^{14} \sim 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$  以上の  $Cu$  が含まれていないと分析できなかった。

また、アニール併用法に於いては、熱処理を行なうことによって、ウエーハ表面に金属は集まりやすくなるものの、高濃度にボロンをドーブした低抵抗率シリコンウエーハ等では、ウエーハ表面に移動する (ウエーハ表面で捕獲される) 金属の割合 (ゲッタリング効率) が  $Cu$  であれば、 $0.1\%$  以下と回収率が低く、内部の金属はほとんど表面に集まらず、抵抗率依存性もあり測定誤差が大きい。  
25 また、高温 (約  $650^\circ\text{C}$  程度) での熱処理による新たな汚染なども考えられる。

この方法でも、現実的にはシリコンウエーハ中に  $1 \times 10^{13 \sim 14} \text{ atoms/cm}^3$  以上含まれていないと分析できなかった。

また、洗浄工程等で使用した薬液中の金属を、直接分析する方法などでは、大量の薬液中に僅かな金属不純物しか含まれていなく加熱濃縮等して検出する必要があったり、薬液によっては分析の妨害物質になり、大量の薬液が存在すると金属の分析感度を著しく低下させるなどの問題があった。例えば、大量の硫酸が含まれている洗浄液中の Cu を分析する場合などがそうであり、このような溶液中の Cu を分析するには放射性同位体を用いた評価法など特殊な方法が使用されるなど、評価時間および装置的に大掛かりであった。また、これはあくまで薬液中の金属の評価であり、本来、問題となるシリコンウエーハ中の金属不純物の濃度を正確に把握するものではない。

#### 発明の開示

そこで本発明は、シリコンウエーハ内部の金属、特に Cu 濃度を簡便に高感度で分析する前処理方法を提供する事を目的とする。

上記目的を達成するために、この発明は、シリコンウエーハ中の金属不純物を評価する方法において、シリコンウエーハ表面に濃硫酸を滴下し、シリコンウエーハ内部に固溶している金属不純物を該濃硫酸中に抽出し、該濃硫酸中の金属不純物を化学分析する事を特徴とするシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法である。

このように濃硫酸を用い、バルク中の金属を回収すると、一旦濃硫酸中に回収された金属はバルク内部に再度拡散して行く事が少なく、効率的にウエーハ表面に金属を抽出する事ができる。また、ウエーハ表面の荒れなどを起こしづらく好適なウエーハ評価が行なえる。また、数滴の濃硫酸の使用で評価できる事から、分析感度の低下など、硫酸による影響を少なくする事ができる。

具体的には、前記シリコンウエーハ内部に固溶している金属不純物を濃硫酸中に抽出する方法は、前記シリコンウエーハ表面に任意の量の濃硫酸を滴下した後、前記シリコンウエーハ上の濃硫酸を汚染のない別のウエーハで挟み込み、この状態でウエーハ全体を熱処理することにより行なう。

このように汚染のないウエーハで挟み込むのは、滴下した濃硫酸がウエーハ全面に均一に広がりやすくするためである。また、熱処理時に濃硫酸が急激に蒸発または飛散するのを防ぎ、安全性を確保するためでもある。

従って、このような濃硫酸の飛散等を防止するために用いられる汚染のないウエーハ（保護用のウエーハということがある）の材料は、特に限定されるものではなく石英ガラス等を用いても可能である。しかし、濃硫酸の広がりなどを考慮するとシリコンウエーハ、特にエッチング処理された面を持つウエーハ（C Wウエーハということがある）を用いると、ウエーハ全面に均一に濃硫酸が広がり好ましく、さらに処理後の剥離も用意であった。またC Wウエーハを用いる事により、予め濃硫酸による処理を施しておく事でC Wウエーハ中の金属不純物を無くす事ができ、このC Wウエーハから評価対象のウエーハへの汚染（またはC Wウエーハから濃硫酸への汚染）を極力押さえる事ができ、評価精度を上げる事ができる。また、n型のウエーハはそもそも汚染されづらく、この保護用のウエーハには特に好適である。

15      また、前記熱処理は、100℃～290℃の範囲で実施される事が好ましい。

これは、金属不純物の拡散を促進し、ウエーハ内部から表面への移動を行ないやすくするためである。

次に、前記濃硫酸中の金属不純物を化学分析する方法は、シリコンウエーハ内部に固溶している金属不純物を該濃硫酸中に抽出した後、該シリコンウエーハ上の濃硫酸を、アンモニアガス雰囲気中に暴露し中和した後、該シリコンウエーハ上に残存した金属を回収するための回収液をウエーハ表面に滴下し、ウエーハ表面に回収液を転がし、該回収液を回収し、化学分析する。

このようにすることで、ウエーハ表面に集まっていた金属を効率的に回収する事ができる。

25      また、前記回収液は、フッ酸／過酸化水素水、塩酸／過酸化水素水、フッ酸／硝酸、王水である。これらの回収液は、酸化剤が共存するため、金属不純物を回収しやすい。

また、前記化学分析は、フレイムレス原子吸光測定又は誘導結合プラズマ質量分析である。

これは一般的に使用されている分析装置であり、本発明で使用する薬品等を評価できるからである。しかし、化学分析法はこれに限定されることなく更に感度が高く、本発明で回収した液を分析できる装置であればよい。

シリコンウエーハ中の金属評価でも、特にCuを分析するのに、本発明の分析方法が好ましい。基本的に金属不純物、例えば、Cu、Ni、Ag等は、濃硫酸中に回収されるが、特にCuが、バルク中に残りやすく、これを効率よく回収できないことが現状特に問題となっており、本発明は、このCuを高収率で回収できる評価である。

また測定対象のシリコンウエーハの抵抗率が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるウエーハを評価するのに特に好適である。

これは、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗率ウエーハになると従来のアニール併用法などでは、抵抗率の影響を大きく受け、抵抗率が小さい（ドーパントの量が多い）場合、ほとんどCu等は回収できないでいた。つまり、これまで低抵抗率ウエーハでバルクの金属汚染を評価する事は特に困難であった。

しかし本発明の方法では、抵抗率による影響は小さく、 $10\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗率のウエーハから $0.001\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低抵抗率のウエーハまで、幅広い範囲で評価できる。

以上の説明で明らかなように、本発明の濃硫酸による処理によりウエーハ内部からの金属の回収率が上る。また、これまで評価不可能であった低抵抗率ウエーハの定量的評価ができるようになった。現状のフレイムレス原子吸光測定（検出下限 $100\ \text{ppt}$ 程度）の装置を用いても、シリコンウエーハ中に $1 \times 10^{11}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 程度含まれていれば分析できるようになり感度が向上する。

また、本発明では外的要因による精度のバラツキも小さく、シリコンウエーハ中に $1 \times 10^9 \sim 10^{11}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以上の低濃度Cuが含まれていれば検出できるようになり、感度及び測定精度も向上する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の評価手順を示す概略フロー図である。

図2は、本発明に使用する熱処理装置の一例を示す概略図である。図中（a）

は平面図であり、(b)は側面図である。

図3は、回収された液中のCu濃度とウエーハ内部に含まれるCu濃度の関係を示す図である。図中のAは本発明、Bはアニール併用法、Cは1滴法、Dはステップエッチング法について示したものである。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明について、図面を用い詳しく説明する。図1は、本発明の評価手順を示す概略フロー図である。また、図2は本発明に使用する熱処理装置の一例を示す概略図である。

図1の概略フローに示すように

A) まず、評価すべきサンプルウエーハWを用意する。

このウエーハは特に限定されないが、表面が鏡面研磨されている方が好ましい。

次に、ホットプレート11の上に専用の石英治具12を配置した加熱処理装置10を用意する。この加熱処理装置による污染がないように注意する。

この加熱処理装置10の形態は特に限定されるものではないが、一例として、図2に示すような装置を用いた。この加熱処理装置10は、外部からの污染を極力防止するため、ホットプレート11などの加熱器に石英板12、あるいは污染のないシリコンウエーハを置き、さらにはサンプルウエーハが直接ホットプレート等と触れないようにエアギャップを作った構成にした。

B) この加熱処理装置10にサンプルウエーハWを鏡面(PW面)を上にして置き、サンプルウエーハW表面の温度が任意の温度(例えば、200℃)になるようにホットプレート11の温度を調整する。

なお、この温度は、100～290℃程度の範囲で実施すれば好ましい。100℃以上にするのは金属の拡散を促進するためで、290℃以下にするのは、硫酸の分解温度が約290℃、沸点が317℃であるためである。

さらにこの熱処理は、サンプルウエーハ全面に均一な濃硫酸膜が付着するような条件にする事が好ましい。高温になると硫酸がミスト状になりウエーハの隙間

から蒸発するため、高温加熱であるほど濃硫酸膜は不均一になりやすい傾向にある。この状態でも回収は可能であるが、ウエーハ全面で均一な硫酸膜が付く事が好ましい。220℃を超えるあたりから硫酸のミストの蒸発（白煙）が観察されるようになるので、これ以下でなるべく高い温度で熱処理する事が好ましい。特に180～220℃の範囲が好ましい。

C) 次にサンプルウエーハWのPW面に高純度濃硫酸1をウエーハの中央付近に数滴を滴下する。その後、その上に汚染のない同径のCWウエーハ（保護用のウエーハ）2を乗せ、サンプルウエーハWとCWウエーハ2で濃硫酸を挟み込むように保持し、ウエーハを貼り合わせる。この状態で任意の時間加熱する。この時、濃硫酸1を滴下した直後、すぐに白煙をあげはじめるのですばやくCWウエーハ2を乗せる。

この時貼り合わせるウエーハ2は、シリコンに限ったものではないが、汚染等の事を考慮するとシリコンウエーハ特に、エッチング処理されたn型のウエーハが好ましい。n型のウエーハは、p型ウエーハに比べ金属汚染が少ないためである。また、上記のようにエッチング処理された面を持つウエーハ（CWウエーハ）を用いると、ウエーハ全面に均一に濃硫酸が広がり好ましく、さらに処理後の剥離も容易である。

このように挟んだ状態で加熱すると、CWウエーハ2の自重や加熱による濃硫酸1の粘度の低下によりサンプルウエーハWとCWウエーハ2のつくる隙間を伝わって濃硫酸1がウエーハ全面に広がり、均一な硫酸膜が形成される。

なお、上記方法では、サンプルウエーハWを昇温後、濃硫酸1を滴下しているが、サンプルウエーハWに濃硫酸1を滴下した後、CWウエーハ2を乗せ、挟んだ状態にした後、加熱処理装置10に設置し昇温してもよい。

D) 加熱終了後、ホットプレート11から貼り合せたサンプルウエーハW及びCWウエーハ2を取り出し、室温にて冷却する。冷却後、2枚のウエーハを注意深く剥離させる。この時、濃硫酸1がウエーハ全面に広がっていることを確認する。

この広がり方により、滴下する濃硫酸1の量や加熱温度を調節する。濃硫酸1の量が少ないと全体に広がらず、また多すぎると、加熱中にこぼれたり、硫酸に

よる分析感度の低下がおきる可能性があり定量分析には好ましくない。6インチウエーハで鏡面側に滴下し評価を行なう場合、濃硫酸1を2滴（約30mg）、熱処理温度200℃程度で行なうのが好ましかった。

5      なお、外部からの汚染には十分注意する。例えば、剥離の際に濃硫酸1が付着している面に指が触れないように注意する。

10      また、剥離した後、濃硫酸1はサンプルウエーハW及びCWウエーハ2の両方に付着している。この付着の割合を確認した結果、ほぼ1：1の割合で付着していた。従って、どちらか一方を評価すれば良い。後述する分析にはサンプルウエーハWのみを評価した。但し、CWウエーハ2側もあわせて評価すれば、n数も増え、バラツキなどが防止でき、さらに精度良く測定できる。

15      E) 次にサンプルウエーハWの濃硫酸1が付着している表面を、アンモニア蒸気中で中和する。金属を抽出した濃硫酸をそのまま回収し、分析できれば好ましいが、ウエーハ表面上に広がった液の回収は困難であった。したがって金属を濃硫酸中に抽出した後、中和処理をし、ウエーハ表面上に金属を付着させ、これを別の溶液を用いて処理した方が簡便に回収できた。この中和処理は、アンモニア水が入った容器上にサンプルウエーハWの濃硫酸1が付着している面を対向させるように暴露すればよい。ウエーハ上の濃硫酸1は、アンモニア蒸気と反応し、硫酸アンモニウムが形成され中和される。この中和は、安定した金属の回収を行なうために入れている。

20      F) 中和操作が終わったら、HF蒸気によりウエーハ表面の酸化膜等を気相分解する。これも、ウエーハ表面に酸化膜等が形成されていると、回収液をウエーハ上で転がす時にうまく転がらず、表面に付着した金属を回収しづらくなるため、酸化膜を分解し、表面を疎水性にしている。特に酸化膜が形成されていないようなウエーハであれば実施する必要はない。

25      G) 次にウエーハ表面に存在する不純物を回収する。ウエーハ表面に回収液を転がし液を回収する。回収液は、フッ酸／過酸化水素水、塩酸／過酸化水素水、フッ酸／硝酸、王水等を用いるとよい。回収液として1%HF+15% $H_2O_2$ を用いれば、表面に付着している金属、特にCuは約80～90%の割合で回収する事ができる。

しかし、本発明においては、ウエーハ表面に多量の硫酸アンモニウムが付着しているため、フッ酸／過酸化水素水の溶液を用いても、上記のような高回収率は得られない。ウエーハ表面での回収率としては硫酸アンモニウムが存在する場合、存在しない場合に比べ、45%程度の回収率に低下する。

- 5      しかし、ウエーハ表面での回収率が減ったとしても、濃硫酸1によるバルク内部からの回収率が向上している（約75%の回収率がある）ため、従来の評価法に比べれば、全体としてシリコンバルク中からの回収率は大きくなり、測定精度は向上する。また、使用する硫酸の量が数滴とたいへん少量のため硫酸による感度の低下は極力小さいものとなっている。しかし更に好ましくは、硫酸アンモニウムの影響を受けず、この段階の回収率も向上するような回収液を使用する事が好ましい。
- 10

H) ウエーハ表面に付着した金属を回収したこの回収液中の金属濃度をAASあるいはICP-MSで分析する。

- 前記したように、本手法によって例えば、約75%のバルクCuが濃硫酸1の  
15 薄膜中に抽出されるが、硫酸アンモニウムの存在のため抽出された45%程度しか回収液に回収できない。つまり実質的なバルクCuの回収率は約34%程度である。この状態の回収液がAASやICP-MSにかけられ定量分析される。

- このような、回収率を考慮し、換算すると、定量分析される回収液中のCu濃度と実際にバルク中に含まれているCu濃度の関係は図3に示すような関係にある。  
20

つまり、本発明によれば図3中のAの相関が得られるが、AAS等で1000 pptのCuが検出されれば、サンプルウエーハ中には $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>3</sup>程度含まれていることを意味する。

同様に、従来法で測定した場合の関係を図3に示す。

- 25      この相関図は、抵抗率 $0.008 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のサンプルで確認したものである。アニール併用法（図3中のB）は650℃で熱処理しHFの回収液で回収した液を分析したもの、1滴法（図3中のC）は1.125 mlの混酸でウエーハ表面を $0.15 \mu\text{m}$ エッチングした溶液を分析したもの、ステップエッチング法（図3中のD）は、25 mlの混酸でウエーハ表面を $1 \mu\text{m}$ エッチングした溶液

を分析した評価結果である。

つまり、本発明の前処理を行ないAASを用い評価した場合、装置自体の実効  
検出下限値は100ppm程度であるので、図3に示すような回収率から換算す  
るとウェーハ中に約 $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>3</sup>程度のCuが含まれていれ  
5 ば検出できる。本評価法の検出下限は、AASを用いた場合で、 $1 \times 10^{11}$  a  
t o m s / c m <sup>3</sup> 程度であり、ICP-MSを用いた場合で、 $1 \times 10^9$  a t o  
m s / c m <sup>3</sup> 程度である。しかし、この検出下限は、AASやICP-MS等の  
装置自体の感度にも影響され、更に感度の良い分析装置があれば、検出下限は下  
げることができる。

10 同様に、従来法の検出下限を確認すると、アニール併用法で $1 \times 10^{13}$  a t  
o m s / c m <sup>3</sup> 程度、1滴法やステップエッチング法で $1 \times 10^{16}$  a t o m s  
/ c m <sup>3</sup> 程度であり、バルク中のCuを評価するには不十分である。本発明の評  
価法では、感度が向上している事がわかる。

なお、AASやICP-MSについても、硫酸イオンが存在すると検出感度が  
15 低下すると言われている。AASの場合はイオウがCuに近い位置に吸収スペク  
トルを持つためである。また、ICP-MSについては、<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>16</sup>Oや  
<sup>32</sup>S<sup>32</sup>Sの分子イオンが<sup>63</sup>Cuのスペクトル強度を低下させる可能性がある  
ためである。しかし実験の結果、分析試料（回収液）中の硫酸濃度が1vol%  
以下ならば両装置においてほとんど影響はなかった。例えば、本発明のように硫  
20 酸を数滴（30mg程度）使い評価を行なった場合、最終的な回収液を約7.4  
倍程度に希釈すれば、硫酸濃度が1vol%以下になる。したがって、操作の簡  
便性等から10倍希釈を行い、AASやICP-MSの分析装置にかける事が好  
ましい。

この程度の希釈であれば感度を大きく低下させることなく精度良く、分析する  
25 事ができる。

以上のように、バルク中の金属、特にCu等を精度良く測定するには、シリコ  
ンウェーハ中にわずかに固溶している金属不純物をいかに効率よく抽出するか、  
また途中の作業でいかにロスなく金属を回収するか、分析の妨害になる物質をい  
かに少なくするか、またいかに高感度の分析装置にかけるかが、分析感度及び精

度をあげるための重要なポイントであり、本発明のように数滴の濃硫酸を用いた処理を行なうのが好ましい。

また本評価法では、ウエーハの仕様によらず、例えば p 型、n 型などの導電型、またチョクラルスキー法（CZ 法）やフローティングゾーン法（FZ 法）等の製造方法によらず、同様の分析感度で評価できた。

以下に本発明の実施例を説明する。

（実施例 1）

本発明によるバルク Cu の回収率を明確化するため故意汚染を行い実験を行なった。ウエーハは、従来技術では評価困難であった低抵抗率ウエーハ（CZ 法で製造された直径 150 mm、p 型  $0.008 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ  $625 \mu\text{m}$ ）を 10 枚評価した。

故意汚染は、上記ウエーハに Cu を含んだ溶液を塗布し、その後加熱をし、バルク中に Cu が均一に拡散するように処理した。この時の故意汚染量は、 $3.2 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$  であった。

本発明の評価手順および評価条件は以下のように実施した。

（1）ホットプレートの上に専用の石英治具とサンプルウエーハを鏡面（PW 面）を上にして置いた。

（2）ウエーハ表面の温度が  $200^\circ\text{C}$  になるようにホットプレートの温度を調整した。

（3）PW 面に高純度濃硫酸（例えば、多摩化学社製商品名 TAMAPURE グレード AA-100 / 濃度 98%）をウエーハの中央付近に 2 滴（約 30 mg）を滴下した。

（4）その後、その上に汚染のない同径 CW ウエーハを乗せ、2 時間加熱した。

（5）加熱終了後、ホットプレートからウエーハをセラミックピンセットで取り出し、室温に冷却した。

（6）冷却後、2 枚のウエーハを注意深く剥離させた。この時、濃硫酸がウエーハ全面に広がっていることを確認した。

（7）サンプルウエーハの裏面をエアーピンセットで保持し、濃硫酸の付着して

いる表面を、別に用意していたアンモニア水（例えば、多摩化学社製商品名 T A M A P U R E グレード A A - 1 0 0 / 濃度 2 0 %）に近づけ、その蒸気で硫酸を中和した。数分（約 5 分程）で表面の硫酸膜が白い粉末に変わった。

（ 8 ）中和操作が終わったら、5 0 % H F 溶液の置いてある容器内にウエーハを  
5 放置し、H F 蒸気によりウエーハ表面の自然酸化膜を気相分解した。

（ 9 ）次にウエーハ表面に存在する不純物を回収した。回収液として、1 % H F + 1 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 2 0 0 μ l を用い、ウエーハ表面全面にこの回収液を転がし、液を回収した。

（ 1 0 ）この回収液を硫酸イオン等による C u の分析感度低下を防ぐため、1 0  
10 倍に希釈し、溶液中の C u 濃度を A A S で評価した。A A S は、パーキンエルマー社製 S I M A A - 6 0 0 0 を使用した。

本発明を実施した結果として、シリコンウエーハ中の C u 濃度として、2 ~ 3  
× 1 0<sup>14</sup> a t o m s / c m<sup>2</sup> 程度の量が観察された。つまり、回収率を（濃硫酸中に回収された金属濃度 / 初期汚染濃度）とすると約 6 0 ~ 9 0 % であり、平均 7 5 % 程度であった。  
15

また、本発明はこのように回収率が大きい上に、本実施例の評価条件では測定値のバラツキも小さく再現性があり、人的要因によるバラツキも少なかった。

#### （比較例 1）

20 次に従来技術であるアニール併用法により評価した。ウエーハは実施例 1 と同じ仕様のものであり、故意汚染されたウエーハを用いた。故意汚染も、実施例 1 と同じで、C u 汚染量は、3 . 2 × 1 0<sup>14</sup> a t o m s / c m<sup>2</sup> 程度であった。

アニール併用法は、以下の評価手順及び条件で行った。

（ 1 ）ウエーハを 6 5 0 °C、2 時間、窒素ガスの存在下でアニール熱処理を行な  
25 った。

（ 2 ）熱処理後、冷却し、5 0 % H F 溶液の置いてある容器内にウエーハを放置し、H F 蒸気によりウエーハ表面の自然酸化膜等を気相分解した。

（ 3 ）次にウエーハ表面に存在する不純物を回収する回収液として、1 % H F + 1 5 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 2 0 0 μ l を用い、ウエーハ表面全面にこの回収液を転がし、

液を回収した。

(4) この回収液中のCu濃度をAASで評価した。AASは、パーキンエルマー社製SIMAA-6000を使用した。

その結果、シリコンウエーハ内部から回収されたCu濃度として、 $1 \sim 10 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ が観察された。回収率は、多くとも0.3%程度であった。また評価された値にもバラツキがあった。

このように、アニール併用法ではシリコンバルク中から0.1~0.3%程度のCuしか抽出しておらず、定量評価としては問題がある事が分る。一方、本発明では、100%とはいかないものの75%程度のCuが、濃硫酸中に回収され、高い回収率であり、バルク中の評価が行えている事がわかる。

#### (実施例2)

ウエーハ中の金属不純物量が未知のシリコンウエーハについて評価した。

サンプルは片面鏡面研磨した直径150mm、625 $\mu$ m厚のウエーハで評価した。サンプル1：p型10 $\Omega \cdot \text{cm}$ CZウエーハ、サンプル2：p型0.015 $\Omega \cdot \text{cm}$ CZウエーハ、サンプル3：p型0.008 $\Omega \cdot \text{cm}$ CZウエーハ、サンプル4：n型10 $\Omega \cdot \text{cm}$ CZウエーハ、サンプル5：p型10 $\Omega \cdot \text{cm}$ FZウエーハ等の導電型、抵抗率、製造法の異なるウエーハを用意し、各ウエーハを複数枚ずつ評価した。

前処理及び分析条件は実施例1と同様である。

評価した結果、ウエーハ中に含まれるバルクCu濃度として、サンプル1、サンプル5では、 $6 \sim 8 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ 程度、サンプル2、サンプル3では、 $2 \sim 3 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 程度、サンプル4では、検出下限以下となった。

#### (比較例2)

実施例2と同じ仕様のウエーハを、アニール併用法により評価した。

評価条件は比較例1と同様である。

評価した結果、ウエーハ中に含まれるバルクCu濃度として、サンプル1、サ

サンプル 4 及びサンプル 5 では、Cu 濃度が検出下限以下のものから  $1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>3</sup> 程度まで検出されるものがあり、Cu 濃度がばらついて検出された。サンプル 2 及びサンプル 3 はほとんどのものが検出下限以下であった。

このように、抵抗率の低いサンプルでは、検出下限以下となり測定できなかった。また、他の通常抵抗のサンプルについても、バラツキが大きかった。このバラツキについて確認したところ、分析前の前処理であるアニール（650℃での熱処理）中に汚染があった事がわかった。この評価法では、特に熱処理炉の管理など注意しなくてはならない。一方、本発明の評価法では、200℃程度の熱処理を行なっているが、650℃に比べ、低い温度であり外部からの汚染もされづらい。

以上のように、従来法では抵抗率が低いものではほとんど評価できていないが、本発明では広い範囲の抵抗率で評価できる。また、測定精度及び感度も従来の方法では測定が困難であった低濃度の Cu まで評価が可能となった。

## 請 求 の 範 囲

1. シリコンウエーハ中の金属不純物を評価する方法において、シリコンウエーハ表面に濃硫酸を滴下し、シリコンウエーハ内部に固溶している金属不純物を該濃硫酸中に抽出し、該濃硫酸中の金属不純物を化学分析する事を特徴とするシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法。  
5
2. 前記シリコンウエーハ内部に固溶している金属不純物を濃硫酸中に抽出する方法は、前記シリコンウエーハ表面に濃硫酸を滴下した後、前記シリコンウエーハ上の濃硫酸を汚染のない別のウエーハで挟み込み、この状態でウエーハ全体を熱処理することにより行なうことを特徴とする請求項1記載のシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法。  
10
3. 前記熱処理が100℃～290℃の範囲で実施される事を特徴とする請求項2記載のシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法。  
15
4. 前記濃硫酸中の金属不純物を化学分析する方法は、シリコンウエーハ内部に固溶している金属不純物を該濃硫酸中に抽出した後、該シリコンウエーハ上の濃硫酸を、アンモニアガス雰囲気中に暴露し中和した後、該シリコンウエーハ上に残存した金属を回収するための回収液をウエーハ表面に滴下し、ウエーハ表面で前記回収液を転がし、回収液を回収し、化学分析する事を特徴とする請求項1記載のシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法。  
20
5. 前記回収液は、フッ酸／過酸化水素水、塩酸／過酸化水素水、フッ酸／硝酸、王水であることを特徴とする請求項4記載のシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法。  
25
6. 前記化学分析は、フレイムレス原子吸光測定又は誘導結合プラズマ質量分析であることを特徴とする請求項4記載のシリコンウエーハ中の金属不純物濃度

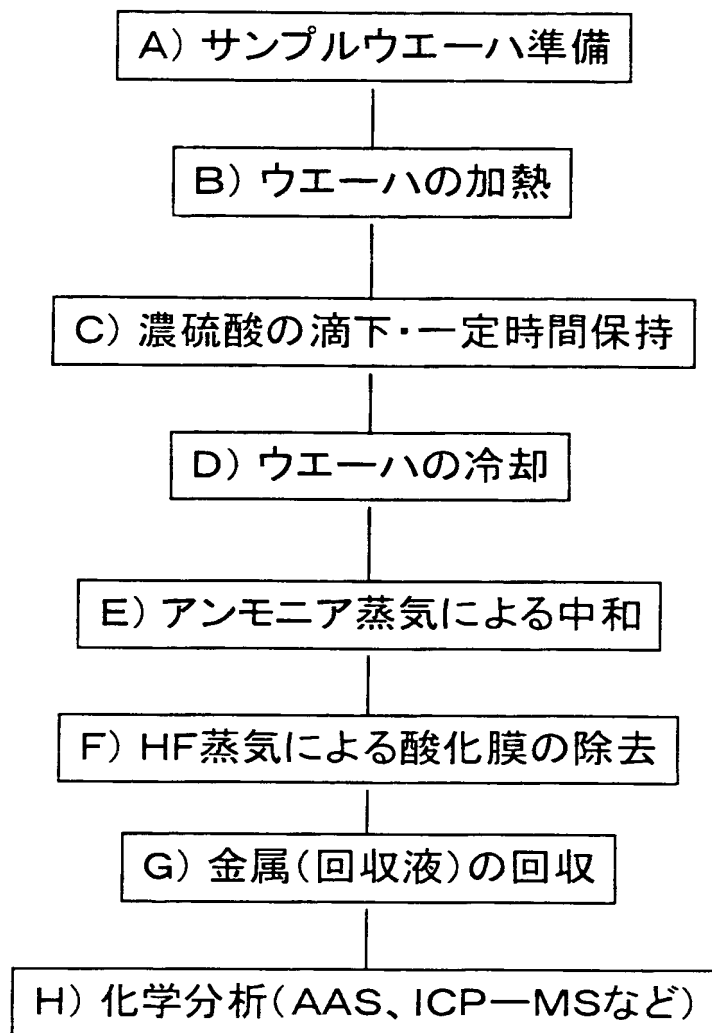
評価方法。

7. 前記シリコンウエーハ中の金属がCuであることを特徴とする請求項1乃至請求項6記載のシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法。

5

8. 前記シリコンウエーハの抵抗率が、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項6記載のシリコンウエーハ中の金属不純物濃度評価方法。

図 1





2 / 2

図 2

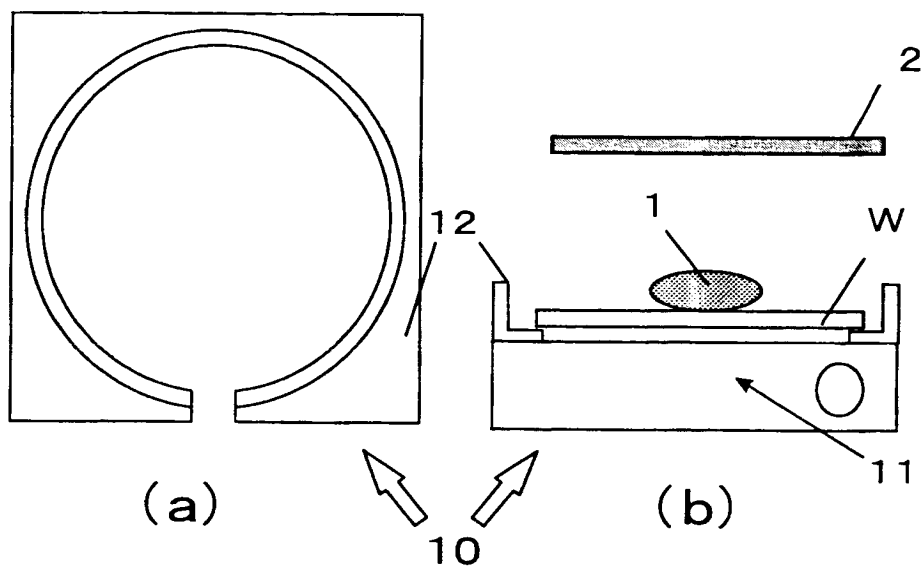
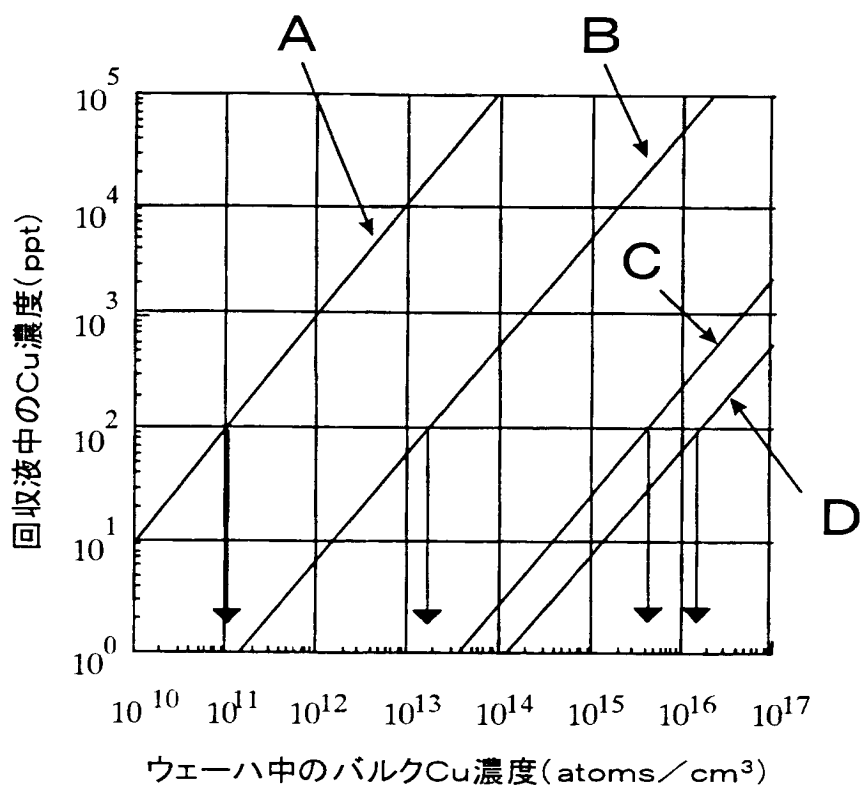


図 3





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G01N33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G01N33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-2632, A (SHIMIZU CORPORATION), 07 January, 2000 (07.01.00) (Family: none)	1-8
A	JP, 2-272359, A (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.), 07 November, 1990 (07.11.90) (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 March, 2001 (07.03.01)

Date of mailing of the international search report  
21 March, 2001 (21.03.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> G01N33/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> G01N33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2000-2632, A (清水建設株式会社) 7. 1月. 2000 (07. 01. 00) ファミリーなし	1-8
A	JP, 2-272359, A (東芝セラミックス株式会社) 7. 1月. 1990 (07. 11. 90) ファミリーなし	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 03. 01

国際調査報告の発送日

21.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹中 靖典



2J

9507

電話番号 03-3581-1101 内線 3250

